Über die

Entropie der Dämpfe.

Der hohen philosophischen Fakultät

der

k. b. Ludwig-Maximilians-Universität in München

als

Inaugural-Dissertation

vorgelegt von

Richard Mollier,

Privatdozent an der k. b. techn. Hochschule in München.

München 1895.

Druck von R. Oldenbourg.

Über die

Entropie der Dämpfe.

Der hohen philosophischen Fakultät

der

k. b. Ludwig-Maximilians-Universität in München

als

Inaugural-Dissertation

vorgelegt von

Richard Mollier,

Privatdozent an der k. b. techn. Hochschule in München.

München 1895.

Druck von R. Oldenbourg.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546008_0145

Allgemeines.

In der Theorie derjenigen Maschinen, welche mit Dämpfen arbeiten, seien es Motoren oder Kältemaschinen, sind die Fragen nach Arbeit und Wärme, welche der Dampf bei einer Zustandsänderung aufnimmt und abgibt von grundlegender Bedeutung. Die erste dieser Fragen ist lösbar, wenn wir die Beziehung kennen, in welcher Druck, Temperatur und Volumen des Dampfes stehen, wenn seine Zustandsgleichung: $f\ (p,\ t,\ v) = 0$ gegeben ist. Die Beantwortung der zweiten Frage erfordert die Kenntnis der Entropie, S, des Dampfes als Funktion zweier der Variablen $p,\ t,\ v$.

Dampf kommt entweder in überhitztem (gasförmigen) oder gesättigtem Zustand (Mischung von Dampf und Flüssigkeit) zur Anwendung. Für die Entropie des gesättigten Dampfes genügt die Kenntnis der Entropien der beiden Grenzkurven als Funktion der Temperatur, da für gesättigten Dampf:

$$S = S_1 + x \cdot S_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin x die spezifische Dampfmenge (Mischungsverhältnis) bezeichnet; der Zeiger 1 soll sich im folgenden immer auf die Grenzkurve der Flüssigkeit (linke Grenzkurve), der Zeiger 2 auf die

des Dampfes [rechte Grenzkurve[1])] beziehen. Bezeichnet r die Verdampfungswärme, so ist auch:

$$S_2 - S_1 = r/T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Zur Bestimmung der Entropie müssen, wenn möglich, vorhandene Versuchsresultate verwendet werden; bei gesättigten Dämpfen genügt die Kenntnis der spezifischen Wärme der Flüssigkeit unter Sättigungsdruck, $c_1 = T \frac{d S.}{d T}$ und der Verdampfungswärme als Funktionen der Temperatur, wie sie Regnault für einige Dämpfe experimentell bestimmt hat. Zur Berechnung der Entropie der überhitzten Dämpfe dienen die Versuche über die spezifische Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen:

$$c_v = T \left(\frac{d S}{d T}\right)_v; \qquad c_p = T \left(\frac{d S}{d T}\right)_p.$$

In den wenigsten Fällen werden jedoch die vorhandenen Versuchsresultate zur direkten Berechnung der Entropie ausreichen; dann wird man versuchen müssen, durch Annahme von Hypothesen und gestützt auf Analogien, durch theoretische Schlufsfolgerungen zum Ziel zu gelangen. Der Zweck vorliegender Arbeit ist, die Ausbildung solcher theoretischer Methoden auf möglichst allgemeiner Grundlage, und Anwendung derselben auf einige technisch wichtige Dämpfe, unter Verwertung alles einschlägigen neuen Versuchsmaterials.

---

[1]) Bei den Bezeichnungen linke und rechte Grenzkurve (Karl Neumann, Zeuner) ist an die geometrische Darstellung dieser Kurven, mit Volum oder Entropie als Abscissen und Druck resp. Temperatur als Ordinaten gedacht.

Es möge hier zunächst eine Zusammenstellung der im folgenden gebrauchten Bezeichnungen und Maßeinheiten, sowie einiger Grundgleichungen der Thermodynamik Platz finden:

t, Temperatur in Celsiusgraden,

$T = 273 + t$, absolute Temperatur,

p, Druck in kg/qm (wenn nicht besonders erwähnt),

v, Volumen in cubm./kg.

U, die Energie in Wärmemaß, kg. Calorie.

A, das Wärmeäquivalent $= {}^1/_{425}$.

R, die Gaskonstante.

Aus der Fundamentalgleichung:

$$T\,dS = dU + A\,p\,dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

ergeben sich die in der Folge besonders wichtigen Beziehungen zwischen den partiellen Differentialquotienten:

$$\left(\frac{dS}{dv}\right)_T = A\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \quad . \quad (4) \qquad \left(\frac{dS}{dp}\right)_T = -A\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \quad . \quad (5)$$

Differenzieren wir Gleichung 4 und 5 nochmals nach T bei konstantem v resp. p, so folgt, wenn noch c_v und c_p eingeführt wird:

$$\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T = A\,T\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v \quad (6) \qquad \left(\frac{dc_v}{dp}\right)_T = -A\,T\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p \quad (7)$$

Ist die Zustandsgleichung: $f\,(p,\ v,\ T) = 0$ des Dampfes bekannt, so können Gleichung 4 und 5 zur Bestimmung der Entropie Anwendung finden; es folgt durch Integration:

$$S = A\int\left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv + \varphi(T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$$S = -A\int\left(\frac{dv}{dT}\right)_p dp + \psi(T) \quad . \quad . \quad (9)$$

$\varphi\ (T)$ und $\psi\ (T)$ sind vorläufig unbekannte Funktionen der Temperatur. Gleichung 8 und 9 zeigen, dafs bei gegebener Zustandsgleichung die Entropie nicht mehr völlig willkürlich, sondern bis auf eine additive Temperaturfunktion bestimmt erscheint. Aus 8 und 9 folgen ferner die Gleichungen:

$$T\left(\frac{dS}{dT}\right)_v = c_v = AT\int\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v dv + T\cdot\varphi'\ (T)\ . \quad (10)$$

$$T\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = c_p = -AT\int\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p \cdot dp + T\psi'\ (T) \quad (11)$$

Dieselben Ausdrücke könnte man auch durch Integration von 6 und 7 erhalten. Aus Gleichung 10 und 11 lassen sich die unbekannten Funktionen $\varphi\ (T)$ und $\psi\ (T)$ bestimmen, wenn c_v und c_p für irgend ein Volum oder Druck experimentell als Funktion der Temperatur bekannt ist. Sehr einfach ist die Bestimmung von $\varphi\ (T)$ und $\psi\ (T)$, wenn die Annahme gemacht wird, dafs die vorgelegte Zustandsgleichung gültig sei bis zum Grenzzustand des vollkommenen Gases, für welchen sie dann in die Form: $pv = RT$, sowie c_v und c_p in die konstanten Werte c_v' und c_p' übergehen. Da für diesen Grenzfall $\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = 0$ und $\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = 0$ werden, so ist:

$$T\varphi'\ (T) = c_v' \text{ und } T\psi'\ (T) = c_p'$$
$$\varphi\ (T) = c_v' \text{ logn. } T + \text{konst.}$$
$$\psi\ (T) = c_p' \text{ logn. } T + \text{konst.}$$

durch Einsetzen dieser Werte in 8 und 9 ist die Entropie vollständig bestimmt.

Aus den Gleichungen 4 und 5 folgen noch, wenn wir die linken Seiten zu vollständigen Diffe-

rentialen ergänzen, die Ausdrücke für eine beliebige spezifische Wärme:

$$c = T\frac{dS}{dT} = c_v + AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \cdot \frac{dv}{dT};$$

$$c = T\frac{dS}{dT} = c_p - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \frac{dp}{dT}$$

und durch Substitution von v_2 und dem Sättigungsdruck p', die spezifische Wärme c_2 des gesättigten Dampfes:

$$c_2 = c_v + AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \cdot \frac{dv_2}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

$$\text{und } c_2 = c_p - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \frac{dp'}{dT} \quad . \quad . \quad (13)$$

Die letztere Formel, 13, ist es nun, welche bisher ausschliefslich zur Bestimmung der Entropie gesättigter Dämpfe verwendet wurde, und zwar haben sich Ledoux[1]) und Zeuner[2]) das Verdienst erworben, für Kohlensäure, Ammoniak und schweflige Säure solche Berechnungen zuerst ausgeführt zu haben.

Beide Autoren nehmen die Zustandsgleichung für die genannten Dämpfe, in der von Zeuner zuerst für Wasserdampf vorgeschlagenen Näherungsform:

$$pv = RT - Cp^n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14)$$

an, in welcher R, C und n Konstanten sind; gleichzeitig wird die spezifische Wärme c_p, als konstant vorausgesetzt; so folgt:

$$c_2 = c_p - AR\frac{T}{p'} \cdot \frac{dp'}{dT}$$

[1]) Annales des Mines, 1878.

[2]) Technische Thermodynamik, Bd. II.

das heifst für c_2 genau derselbe Wert, der sich unter Annahme des Mariotteschen Gesetzes ergeben würde. Mit Hilfe der aus Gleichung 2 folgenden Beziehung:

$$c_2 - c_1 = T \frac{d\frac{r}{T}}{dT} = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} \quad . \quad . \quad . \quad 15)$$

wird weiter: $c_1 = c_p - AR \frac{T}{p'} \cdot \frac{dp'}{dT} - \frac{dr}{dT} + \frac{r}{T}$

mit welcher Formel c_1 für verschiedene Temperaturen bestimmt wird, die erhaltenen Werte werden in eine Näherungsformel für c_1 gebracht und diese weiter zur Berechnung von S_1 u. s. w. verwendet. Die Werte von v werden entweder vorhandenen Versuchsresultaten entnommen, oder — wie später zu zeigen — mit Hilfe der angenommenen Zustandsgleichung und der experimentellen Spannungskurve bestimmt.

Es ist interessant, unter Annahme der Zustandsgleichung von Zeuner ein Beispiel der Verwendung unserer allgemeinen Formeln zu geben; Formel 9 ist für diesen Fall bequem und nimmt die Form an:

$$S = -A \int \frac{R}{p} \cdot dp + \psi(T)$$

$$S = -AR \log p. + \psi(T)$$

Gleichung 11 geht über in:

$$c_p = T \psi'(T)$$

und zeigt, dafs unter Annahme der Zeunerschen Zustandsgleichung c_p nur von T, nicht aber von p abhängig sein kann; setzt man c_p mit Zeuner konstant, so ist:

$$\psi(T) = c_p \log n. T + \text{konst.} \quad \text{und}$$

$$S = c_p \log n. T - AR \log n. p + \text{konst.}$$

als Ausdruck für die Entropie des überhitzten Dampfes; setzen wir für p den Sättigungsdruck p', so folgt die Entropie der rechten Grenzkurve:

$$S_2 = c_p \log. T - AR \log. p^1 + \text{konst.}$$

und S_1 durch Subtraction von r/T. Es erscheint daher nicht notwendig, zur Berechnung von S_1 von einer Gleichung für c_1 auszugehen.

Es läfst sich nicht leugnen, dafs die Zeunersche Zustandsgleichung Widersprüche birgt mit der Theorie sowohl als mit experimentellen Resultaten, doch sind dieselben kaum von Bedeutung, so lange es sich um enger begrenzte Gebiete und um Temperaturen handelt, die genügend weit unter der kritischen liegen; andererseits hat die Gleichung den Vorzug unerreichter Einfachheit und Bequemlichkeit für technische Anwendungen.

Unstatthaft ist die Gleichung in der Nähe des kritischen Punktes, denn in demselben wird $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ und c_p positiv unendlich, während die Gleichung für beide Gröfsen endliche Werte ergibt.

Die Kohlensäure kommt in den Kältemaschinen bei Temperaturen zur Anwendung, welche in normalem Betrieb wenig unter der kritischen liegen, in aufsergewöhnlichen Fällen dieselbe sogar überschreiten, und die Frage nach dem Einflufs, welchen diese Nähe des kritischen Punktes auf den Wirkungsgrad der Maschinen übt, ist zur Tagesfrage geworden. Es scheint daher eine Neuuntersuchung[1]) über das kalorische Verhalten der Kohlensäure als Bedürfnis, und umso aussichtsreicher, da umfang-

[1]) Bis jetzt existieren nur die auf der erwähnten Zustandsgleichung fufsenden Berechnungen von Zeuner.

reiches neues Versuchsmaterial es ermöglicht, die Rechnung von zweifelhaften Hypothesen fast vollständig zu befreien.

Kohlensäure.

Bisher haben bezüglich der Kohlensäure besonders die Versuche von Regnault und Cailletet und Mathias[2]) Verwertung gefunden; erstere liefern die Sättigungsdrucke (Spannungskurve), letztere die Dichten der flüssigen und dampfförmigen Kohlensäure im Sättigungszustande. Aus denselben folgt weiter die Verdampfungswärme durch:

$$r = A\,T \cdot u \cdot \frac{dp'}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

worin $u = v_2 - v_1$, die Differenz der Volumina der dampfförmigen und flüssigen Kohlensäure bedeutet. In neuester Zeit hat Amagat[3]) ausführliche Versuche über Kohlensäure veröffentlicht; er bestimmte für eine grofse Zahl von Isothermen zwischen 0° und 258° C. die Beziehung zwischen Druck und Volumen; aufserdem im Sättigungszustand, die Volumina v_1 und v_2, und den Druck p', sowie endlich die kritischen Daten. Den folgenden Rechnungen sollen über 0° C. die Versuche von Amagat unverändert zu Grunde gelegt werden; unter 0° wird es nötig, die älteren Versuche heranzuziehen, doch stehen dieselben in so guter Übereinstimmung mit denen von Amagat, dafs durch ganz geringe Korrektion ein vollständiger Anschlufs erreicht werden kann.

[2]) Journal de Physique, 1886.

[3]) Comptes rendus, 1891 & 1892.

Amagat gibt für seine Versuchsresultate keine empirischen Formeln, sondern stellt dieselben nur in Tabellen zusammen. Die von Amagat bestimmten Sättigungsdrucke lassen sich durch die üblichen Formeln (von Bertrand, Rankine u. a.) nicht genügend genau wiedergeben; hingegen konnte ich eine sehr bequeme Formel, aus der Bemerkung folgern, dafs die Werte von $p' \cdot \frac{dT}{dp'}$ sehr genau durch eine lineare Funktion der Temperatur darstellbar sind; es ist:

$$p' \cdot \frac{dT}{dp'} = 38{,}2 + 0{,}221\ t$$

oder $$p' \frac{dT}{dp'} = 22{,}1 \left(\frac{T}{100} - 1\right)$$

durch Integration findet sich:

$$\log.\ p' = \log.\ C + \frac{1}{0{,}221} \cdot \log. \left(\frac{T}{100} - 1\right) \quad . \quad (17)$$

und $$p' = C \cdot \left(\frac{T}{100} - 1\right)^{\frac{1}{0{,}221}} \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

$\log. C = 0{,}45814$, wenn p' in Atm. $\log. C = 0{,}47237$, wenn p' in kg / qcm ausgedrückt werden soll. Diese Formel gibt vollständige Übereinstimmung mit den Amagatschen Versuchen; Regnault fand die Sättigungsdrücke etwas höher, in Fig. 1 sind zum Vergleiche die beiden Kurven gezeichnet; Kurve R nach Regnault, Kurve A nach obiger Formel, mit welcher über 0° die Amagatsche Kurve identisch ist.

Aus den Versuchswerten von v_1 und v_2 wurde nun die Verdampfungswärme nach Gleichung 16 berechnet; die Werte derselben lassen sich durch folgende Formel wiedergeben:

$$r = a \cdot T^n \cdot (T_k - T)^n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Tabelle I. Kohlensäure.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Temperatur t ° C.	Dampfspannung p' Atm.	Dampfspannung p' kg/qcm	$\frac{1}{\frac{dp'}{p'dT}}$	$\frac{dp'}{dT}$ kg/qcm	$u = v_2 - v_1$ cbm/kg	v_1 *) cbm/kg	v_2 cbm/kg	Absolute Temperatur T
— 30	14,5	15,0	31,60	0,477	0,0260	0,00097	0,0270	243
— 25	16,9	17,5	32,71	0,535	0,0219	0,00098	0,0229	248
— 20	19,7	20,3	33,81	0,601	0,0185	0,00100	0,0195	253
— 15	22,8	23,5	34,92	0,673	0,0157	0,00102	0,0167	258
— 10	26,2	27,1	36,02	0,752	0,0132	0,00104	0,0143	263
— 5	30,0	31,0	37,13	0,836	0,0111	0,00107	0,0122	268
0	34,3	35,4	38,23	0,927	0,0093	0,00110	0,0104	273
+ 5	39,0	40,3	39,34	1,025	0,0077	0,00113	0,0089	278
+ 10	44,2	45,7	40,44	1,130	0,0064	0,00117	0,0075	283
+ 15	50,0	51,6	41,55	1,243	0,0051	0,00123	0,0063	288
+ 20	56,3	58,1	42,65	1,363	0,0039	0,00131	0,0052	293
+ 25	63,3	65,4	43,76	1,495	0,0028	0,00142	0,0042	298
+ 30	70,7	73,1	44,86	1,630	0,0013	0,00167	0,0030	303
+ 31	72,3	74,7	45,08	1,657	0,0007	0,00186	0,0026	304
+ 31,35	72,9	75,3	45,16	1,669	0	0,00216	0,0022	304,35

*) Von Zeuner mit a bezeichnet.

Tabelle II. Kohlensäure.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Temperatur t ° C.	$q = \int_0^t T\,dS_1$ cal.	$A \cdot l = A \cdot \int_0^t p'\,dv_1$ cal.	r Calorien.	$A\,p'\,u$ Calorien.	$\varrho = r - A\,p'\,u$	$r/T = S_2 - S_1$	S_1 *)	S_2
— 30	— 13,78	— 0,06	70,40	9,15	61,25	0,290	— 0,053	0,236
— 25	— 11,70	— 0,06	68,47	9,03	59,44	0,276	— 0,045	0,231
— 20	— 9,55	— 0,05	65,35	8,87	57,48	0,262	— 0,036	0,226
— 15	— 7,32	— 0,04	64,03	8,67	55,36	0,248	— 0,028	0,221
— 10	— 5,00	— 0,03	61,47	8,42	53,05	0,234	— 0,019	0,215
— 5	— 2,57	— 0,02	58,63	8,12	50,51	0,219	— 0,010	0,209
0	0	0	55,45	7,76	47,69	0,203	0	0,203
+ 5	+ 2,74	+ 0,03	51,86	7,34	44,52	0,187	+ 0,010	0,197
+ 10	+ 5,71	+ 0,07	47,74	6,82	40,92	0,169	+ 0,021	0,189
+ 15	+ 9,01	+ 0,14	42,89	6,19	36,70	0,149	+ 0,032	0,181
+ 20	+ 12,82	+ 0,24	36,93	5,37	30,56	0,126	+ 0,045	0,171
+ 25	+ 17,57	+ 0,40	28,98	4,26	24,72	0,097	+ 0,061	0,159
+ 30	+ 25,25	+ 0,81	15,00	2,22	12,78	0,050	+ 0,087	0,136
+ 31	+ 28,67	+ 1,14	8,40	1,25	7,15	0,028	+ 0,098	0,126
+ 31,35	+ 32,91	+ 1,67	0	0	0	0	+ 0,112	0,112

*) Von Zeuner mit τ bezeichnet.

worin T_k, die kritische Temperatur, nach Amagat 304,35; ferner $a = 1{,}13$ und $n = 0{,}43$ zu setzen ist.

Mit Hilfe von Gleichung 18 und 19 sind die Werte der Colonnen: 2, 3, 4, 5, 6 Tab. I und 4, 5, 6, 7, Tab. II berechnet.

Fig. 1.

Für die weitere Rechnung wird die Annahme einer Zustandsgleichung erforderlich; gleichzeitig soll gezeigt werden, dafs die Gleichung in der früher erwähnten Form:

$$pv = RT - Cp^n$$

in scharfem Widerspruche mit den Versuchen von Amagat steht. In Fig. 2 sind mehrere Kurven

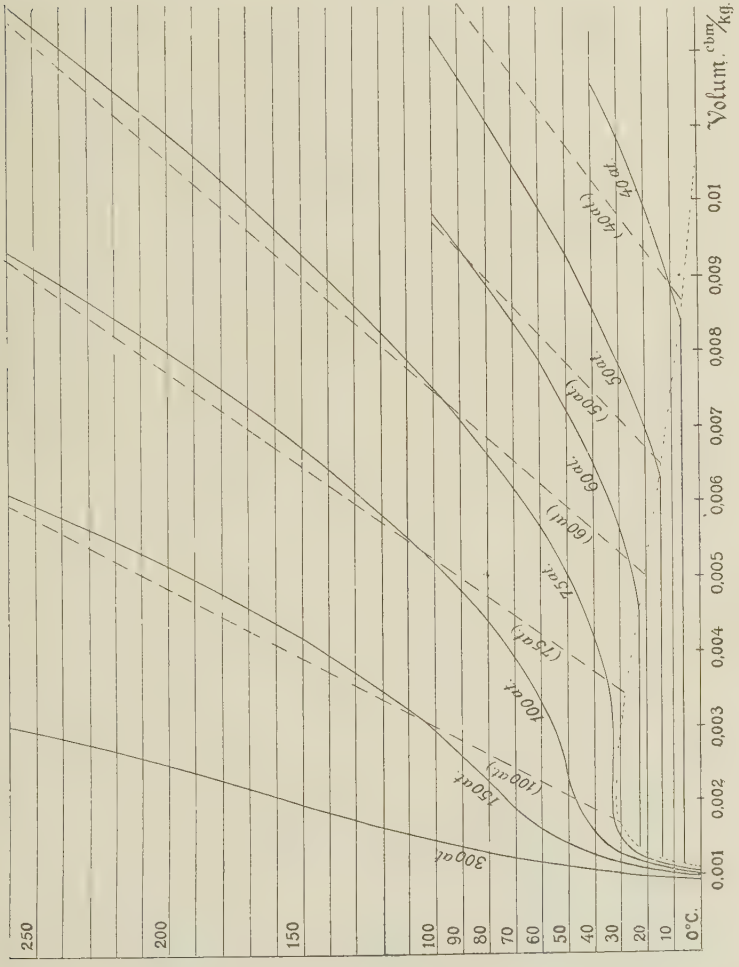

Fig. 2.

gleichen Druckes nach den Daten von Amagat aufgezeichnet, indem die Volumina als Abscissen

die Temperaturen als Ordinaten gewählt wurden; im gleichen Diagramm werden die Kurven konstanten Druckes nach obiger Gleichung gerade Linien sein; dieselben sind für $p = 40$, 50, 60, 75 und 100at gestrichelt eingezeichnet; die Abweichung ist enorm.

Im folgenden soll die Zustandsgleichung in jener allgemeinen Form angewandt werden, wie sie von van der Waals und Clausius eingeführt wurde; nämlich:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{C \cdot f(T)}{(v + \beta)^2} \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

R ist die Gaskonstante; α, β, C stehen in den folgenden Relationen zu den kritischen Werten; p_k T_k v_k

$$v_k + \beta = 3(\alpha + \beta); \; RT_k = \frac{8}{27} \cdot \frac{C}{\alpha + \beta};$$

$$p_k = \frac{1}{27} \cdot \frac{C}{(\alpha + \beta)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

$f(T)$ ist eine noch zu bestimmende Funktion, welche im kritischen Punkt $= +1$ ist.

In seiner ursprünglichen Abhandlung[1]) setzt v. d. Waals $f(T) = 1$ und $\beta = 0$, später schlägt er $f(T) = e^{1 - \frac{T}{T_k}}$, vor[2]), Clausius setzt $f(T) = \frac{T_k}{T}$ Sarrau[3]) wählt speziell für Kohlensäure $C \cdot f(T) = C' \cdot \varepsilon^{-T}$, was sich auch schreiben läßt: $f(T) = e^{T_k \log. \varepsilon \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)}$; $\varepsilon = 1{,}00285$, also $f(T) = e^{0{,}866\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)}$.

---

[1]) Über die Continuität des gasf. u. fl. Zust.

[2]) S. v. Laar »Thermodynamik in der Chemie«.

[3]) Comptes rendus 1885.

Nach den Versuchen von Amagat ist $v_k = 0{,}002155^{\text{cbm}}$, $T_k = 31{,}35 + 273 = 304{,}35$, $p_k = 72{,}9^{\text{at}}$ daraus folgt:

$\alpha = 0{,}0002037$, $\beta = 0{,}0007719$, $C = 19{,}36$

R wurde im folgenden $= 19{,}32$ gesetzt.

Zur Beurteilung der verschiedenen Zustandsgleichungen ist es sehr bequem, die Versuchsresultate von Amagat graphisch darzustellen, wie es in Fig. 3 (Seite 20) geschehen ist, nämlich mit p und T Coordinaten; die Kurven gleichen Volumens erscheinen in dieser Darstellung als schwach gegen die T-Achse gekrümmte Linien; doch kommt diese Krümmung in der Nähe der Grenzkurve (Spannungskurve), wie auch Amagat selbst hervorhebt, kaum in Betracht. Es liegt daher nahe, so lange es sich um ein solches beschränktes Gebiet handelt, die Zustandsgleichung von solcher Form zu wählen, dafs die Kurven gleichen Volumens gerade Linien werden. Eine solche Gleichung läfst sich leicht aus den Gleichungen von Clausius und v. d. Waals ableiten; da für diese beiden Gleichungen $f'(T)$ bei der kritischen Temperatur $= -\frac{1}{T_k}$ wird, so berühren sich die den beiden Gleichungen entsprechenden Scharen von Kurven gleichen Volumens, bei der kritischen Temperatur; ersetzen wir nun diese Kurven im p-T-Diagramm durch ihre gemeinsamen Tangenten, so ist die vorgelegte Aufgabe gelöst. Die zugehörige Zustandsgleichung erscheint in derselben allgemeinen Form, 20; die Funktion $f(T)$ bestimmt sich aus der Bedingung, dafs ihr Wert für $T = T_k$ gleich $+1$ und $f'(T) = -\frac{1}{T_k}$ sein mufs zu:

$$f(T) = 2 - \frac{T}{T_k}$$

In dieser Form gibt die Zustandsgleichung bis zu Temperaturen von 150° C. und bis zum kritischen Volumen die Versuchsresultate sehr gut wieder; für kleinere Volumina als das kritische weicht sowohl diese, als die vorerwähnten Gleichungen bald ziemlich bedeutend von den Versuchsresultaten ab. Wegen ihrer gröfseren Einfachheit ist die zuletzt abgeleitete Gleichung zur Anwendung auf überhitzten Dampf, innerhalb der erwähnten Grenzen, zu empfehlen.

Benützen wir die Gleichung 20 zur Bestimmung der Entropie, so folgt mit Benützung von Gleichung 4, 8 und 10:

$$\left(\frac{d\,s}{d\,v}\right)_T = A \cdot \left(\frac{d\,p}{d\,T}\right)_v = A\left[\frac{R}{v-\alpha} - \frac{C \cdot f'(T)}{(v+\beta)^2}\right] \quad . \quad (22)$$

und $$S = A\,R \log n.\,(v-\alpha) + A \cdot \frac{C\,f'(T)}{v+\beta} + \varphi(T) \quad (23)$$

als allgemeine Gleichung der Entropie, aus welcher durch Substitution von v_2 sofort auch die Entropie S_2 der rechten Grenzkurve folgt; weiter wird:

$$c_v = A \cdot T \cdot \frac{C f''(T)}{v+\beta} + \varphi'(T) \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Diese Gleichungen zeigen, welche Gesichtspunkte für die Wahl der Funktion $f(T)$ besonders in Frage kommen, wenn es sich um die Bestimmung der Entropie des gesättigten Dampfes handelt, der ja technisch die weitaus gröfste Bedeutung hat. Es müssen durch die gewählte Zustandsgleichung die Spannungskoefficienten $\left(\frac{d\,p}{d\,T}\right)_v$ und die spezifische Wärme c_v längs der rechten Grenzkurve, möglichst genau gegeben werden. In Bezug auf die erste Forderung ist die Prüfung sehr dadurch

erleichtert, dafs Amagat[1]) die genannten Spannungskoeffizienten in Tabellen für verschiedene Volumina zusammenstellt. Von den hier besprochenen Zustandsgleichungen genügen jene mit $f(T) = e^{1-\frac{T}{Tk}}$ und mit $f(T) = 2 - \frac{T}{T_k}$, der genannten Bedingung in gleich vortrefflicher Weise. Schwieriger ist die Prüfung in Bezug auf die zweite Bedingung, da über die spezifische Wärme c_v keine so umfassenden Versuche vorliegen, wie über die Spannungskoeffizienten.

Setzen wir $f(T) = 2 - \frac{T}{T_k}$, so wird $f'(T) = 0$ und folglich:

$$c_v = T \cdot \varphi'(T)$$

d. h. unter dieser Voraussetzung die spezifische Wärme nur eine Funktion der Temperatur; da jedoch über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_v von der Temperatur gar nichts bekannt ist, ja man nicht einmal mit Sicherheit angeben kann, ob c_v mit T wächst oder abnimmt[2]) so ist es in diesem Falle am besten, c_v einfach konstant zu setzen und daher:

$$\varphi(T) = c_v \log. T + \text{konst.}$$

und weiter:

$$S = A R \log. (v - \alpha) + c_v \log. T - \frac{1}{T_k} \cdot \frac{A C}{v + \beta} + \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

als Ausdruck für die Entropie des überhitzten Dampfes, in welchem c_v etwa 0,174 zu setzen wäre.

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. Ser. 6. Bd. 29. 1893.

[2]) Die beiden Gleichungen von Clausius und v. d. Waals machen z. B. darüber (unter der krit. Temp.) gerade entgegengesetzte Annahmen wie die später folgenden Gleichungen zeigen.

Wählen wir für $f(T)$ eine Form, deren zweite Ableitung nicht verschwindet, so wird c_v aufser von

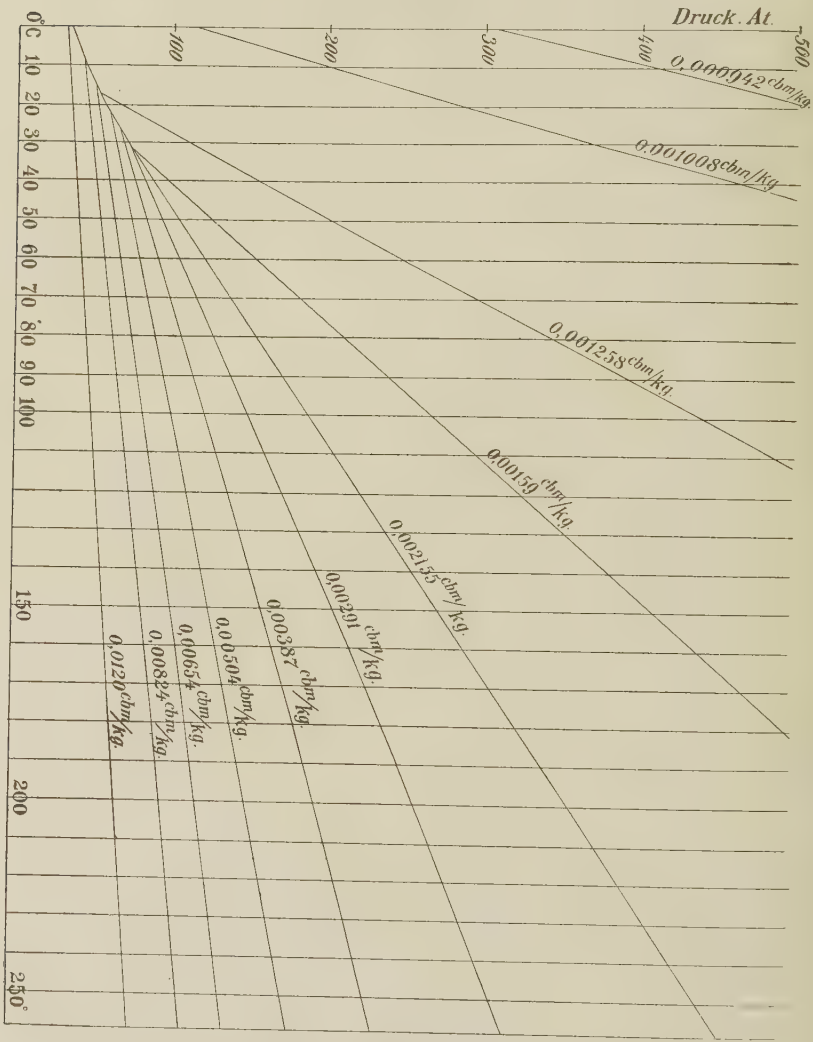

Fig. 3.

T auch noch von v abhängig sein, wir erhalten für

$$f(T) = \frac{T_k}{T}$$

$$c_v = \frac{2 \cdot A \cdot C \cdot T_k}{T^2 (v + \beta)} + T \varphi' (T) \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

und für $f(T) = e^{1 - \frac{T}{T_k}}$

$$c_v = \frac{A \cdot C \cdot T}{T_k^2 (v + \beta)} \cdot e^{1 - \frac{T}{T_k}} + T \cdot \varphi' (T) \quad . \quad (27)$$

Setzen wir die Zustandsgleichungen als gültig bis zum Gaszustand voraus, so ist in den letzten Ausdrücken,

$$T \varphi' (T) = c_v'$$

wie in der Einleitung gezeigt. Beide Gleichungen setzen voraus, dafs bei konstanter Temperatur c_v mit abnehmendem Volumen wächst. Vernachlässigen wir β und schreiben wir für das Volumen die Dichte, $\delta = \frac{1}{v}$, so läfst sich für c_v schreiben:

$$c_v = a \cdot \gamma + c_v'$$

worin a noch von der Temperatur abhängig ist. Für die kritische Temperatur würde z. B. nach 26: $a = 0{,}000334$ nach 27 nur halb so grofs $a = 0{,}000167$.

Über die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme c_v mit der Dichte hat in neuerer Zeit Joly[1]) Versuchsresultate mitgeteilt, er findet, dafs sich c_v durch eine Formel genau von der obigen Art darstellen lasse; speziell für Kohlensäure findet Joly:

$$c_v = 0{,}2064\, \gamma' + 0{,}16577$$

worin γ' pro cbdm. gültig ist, also $\gamma' = \frac{\gamma}{1000}$. Die Temperaturen wurden bei den Versuchen zwischen 10 ° und 100 ° C. die Dichte γ' zwischen 0,02 und 0,038 variiert; die in unseren Rechnungen in Frage kommenden Dichten grenzen somit gerade an das

[1]) Phil. Trans. London 1892.

Versuchsgebiet von Joly. Von den beiden theoretischen Formeln für c_v gibt, 27, entschieden bessere Übereinstimmung mit den Versuchen; und sie soll daher auch weiterhin verwendet werden. Es folgt zunächst:

$$S = AR \log n.\,(v - \alpha) - \frac{AC \cdot e^{1-\frac{T}{T_k}}}{T_k\,(v+\beta)} + c'_v \log n.\, T + \text{konst.} \quad . \quad . \quad (28)$$

c_v' soll nach Joly $= 0{,}16577$ gesetzt werden; aus 28 wurde nun durch Einsetzen der Werte von v_x für verschiedene Temperaturen die Entropie, S_2 berechnet, die willkürliche Konstante wurde dabei (nach Zeuner) aus der Annahme bestimmt, dafs $S_1 = 0$ für $t = 0$. Aus S_2 folgt sofort S_1 durch Subtraction von $\frac{r}{T}$. In Fig. 4 findet sich eine geometrische Darstellung der Grenzkurven mit den erhaltenen Werten, indem S und T zu Coordinaten gewählt sind; in der gleichen Figur sind auch die Linien konstanter Dampfmenge ($x =$ konst.) eingezeichnet; es zeigte sich, dafs die Linie für $x = \frac{1}{2}$[1]) so nahe eine Gerade war, dafs in den folgenden empirischen Formeln von dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht werden konnte; diese Formeln sind:

$$S_1 = 0{,}10155 + 0{,}000333\,t - \tfrac{1}{2} \cdot \frac{r}{T} \quad . \quad (29)$$

$$S_2 = 0{,}10155 + 0{,}000333\,t + \tfrac{1}{2} \cdot \frac{r}{T} \quad . \quad (30)$$

---

[1]) Die Kurve, $x = \frac{1}{2}$, ist bekanntlich die einzige der Kurven $x =$ konst., welche im kritischen Punkt die Grenzkurven unter einem endlichen Winkel trifft, alle anderen berühren dieselben.

Aus diesen Formeln folgen weiter mit Benützung der früher für die Verdampfungswärme auf-

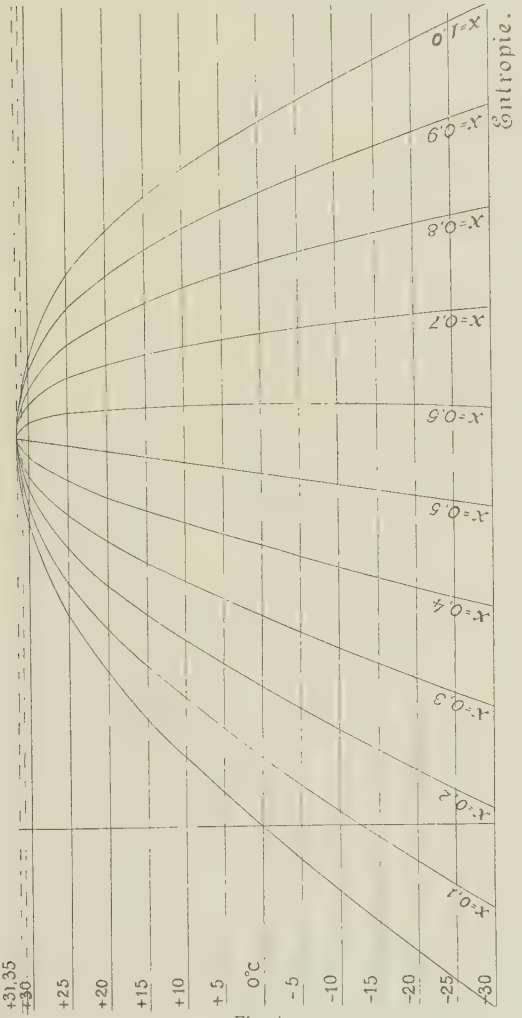

Fig. 4.

gestellten Formel, 19, Gleichungen für die spezifischen Wärmen der beiden Grenzkurven:

$$c_1 = 0{,}000333\ T + 0{,}285\ \frac{r}{T} + 0{,}215\ \frac{r}{T_k - T} \quad . \quad (31)$$

$$c_2 = 0{,}000666 \cdot T - c_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

In der folgenden Übersicht sind einige Werte von c_1 und c_2 zusammengestellt, und daneben die entsprechenden Werte nach Zeuner gesetzt, um die beträchtliche Abweichung zu zeigen:

$t =$	− 30	− 20	− 10	0	+ 10	+ 20	+ 30	+ 31	+ 31,35
c_1 nach Gl. 31	0,410	0,437	9,473	0,529	0,621	0,833	2,505	5,269	$+\infty$
c_1 nach Zeuner	0,264	0,441	0,619	0,796	0,973	1,150	—	—	—
c_2 nach Gl. 32	− 0,248	− 0,268	− 0,298	− 0,347	− 0,437	− 0,637	− 2,303	− 5,067	$-\infty$
c_2 nach Zeuner	− 0,150	− 0,152	− 0,149	− 0,142	− 0,132	− 0,120	—	—	—

Zum weiteren Vergleich sind in Figur 5 die Werte von c_1 graphisch als Funktion von T dargestellt, die Kurve nach Gl. 31 verläuft ähnlich einer gleichseitigen Hyperbel, die gerade Linie gibt die Werte von c_1 nach Zeuner.

Für technische Zwecke ist es sehr bequem, die Flüssigkeitswärme, $q = \int_0^t c_1 \cdot dT$ für verschiedene Temperaturen tabellarisch zusammenzustellen; es ist dies in Tab. II Col. 2 geschehen, die Werte sind berechnet durch Multiplikation der Zuwächse von S_1 von 5 zu 5 °, mit der mittleren Temperatur des Intervalles und Summation dieser Produkte von 0° aus. Der durch dieses Verfahren entstehende Fehler erscheint in den verwendeten Dezimalen noch nicht.

Für viele Untersuchungen, besonders zur Bestimmung der Energie des gesättigten Dampfes sind die Werte des Integrales, $\int_0^t p\,dv_1 = l$, unentbehrlich; ich habe daher auch diese Gröfse von 0° ausgehend,

in ganz analoger Weise wie q berechnet und in Kol. 3 derselben Tab. zusammengestellt. Mit Hilfe der Tabelle läfst sich z. B. die Energie der rechten Grenzkurve bestimmen, es ist dieselbe

$$U_2 = q - A \cdot l + \varrho + U_o \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

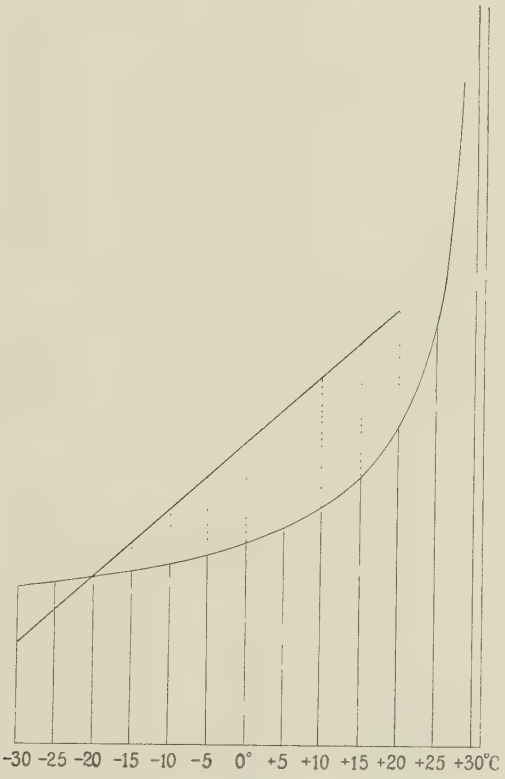

Fig. 5.

berechnen wir nach dieser Gleichung U_2 für verschiedene Temperaturen, so findet sich bei etwa -12^0 ein Maximum von der Gröfse $U_o + 48{,}1^{cal}$, während die Energie im kritischen Punkt nur $U_o + 31{,}24^{cal}$ beträgt.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, sind die vorliegenden Rechnungen durchwegs auf verläfsliche experimentelle Untersuchungen gegründet, so dafs die in den Gleichungen und Tabellen niedergelegten Resultate mit vollstem Vertrauen in der Theorie der Kohlensäuremaschinen Anwendung finden können.

Ammoniak und schweflige Säure.

Nicht für alle technisch wichtigen Dämpfe sind Versuchsresultate in so ausreichendem Mafse vorhanden, wie bei Kohlensäure. Für Ammoniak z. B., dessen Dampf gegenwärtig in der Praxis der Kälteerzeugung die ausgedehnteste Anwendung findet, sind an experimentellen Untersuchungen, aufser der Spannungskurve von Regnault, nur wenige, einzelne und teilweise sogar recht unsichere Daten vorhanden. Dadurch ist es z. B. unmöglich, eine angenommene Zustandsgleichung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, und doch mufs von dieser Gleichung — will man für Ammoniak dieselben Rechnungen durchführen wie vorhin für Kohlensäure — ein viel ausgedehnterer Gebrauch gemacht werden, denn sie mufs im Verein mit der Spannungsgleichung zur Berechnung der, experimentell nicht bekannten, Volumina v_2 des Dampfes dienen. Dafs in solchen Fällen die Resultate der Rechnung keinen gleichen Anspruch auf Genauigkeit machen dürfen, wie etwa die des vorausgehenden Kapitels, ist selbstverständlich.

Wie schon erwähnt, haben Ledoux und Zeuner, zuerst für Ammoniak, die zur Bestimmung seines calorischen Verhaltens nötigen Rechnungen, auf Grundlage der Zustandsgleichung:

$$pv = RT - Cp^n$$

durchgeführt. Da die Temperaturen, bei welchen Ammoniak technisch zur Verwendung gelangt (etwa — 30 bis + 30°) weit unter der kritischen Temperatur (130 °) liegen, so steht der Anwendung jener Zustandsgleichung nichts im Wege. Von den Resultaten Ledouxs und Zeuners ist eines besonders auffallend, die starke Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des flüssigen Ammoniaks; Zeuner gibt hiefür die Formel:

$$c_1 = 1{,}01235 + 0{,}008378 \cdot t$$

die dadurch bestimmte Zunahme von c_1 mit der Temperatur, geht weit über das Mafs dessen hinaus, was bei anderen Dämpfen durch Versuche bekannt ist.

Um zu untersuchen, wie weit dieses Resultat von jener Form der Zustandsgleichung abhängt, habe ich versucht, für Ammoniak die Berechnung mit Hilfe der theoretischen Gleichung von v. d. Waals-Clausius:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{C \cdot f(T)}{(v + \beta)^2}$$

durchzuführen; u. zw. mit der im vorigen Kapitel eingeführten Funktion:

$$f(T) = 2 - \frac{T}{T_k}$$

Die kritische Temperatur und den zugehörigen Druck geben Vincent und Chappius[1]) zu, $t_k = 131°$, $p_k = 113^{at}$ Dewar[2]) zu $t_k = 130°$, $p_k = 115^{at}$; die Werte stehen in guter Übereinstimmung und fügen sich auch zwanglos der Regnaultschen Spannungskurve an; im folgenden sind die

[1]) Journal de Physique, 1886.

[2]) Philos. Mag. 1884.

erstgenannten Werte benützt; mit ihnen findet sich, $R = 50$ gesetzt:

$$\alpha + \beta = \frac{R T_k}{8 \cdot p_k} = 0{,}00216$$

$$C = \frac{27 \cdot R \cdot T_k (\alpha + \beta)}{8} = 147$$

zur Bestimmung von α und β wäre das kritische Volumen erforderlich, da dies nicht bekannt ist, wird eine willkürliche Entscheidung — welche nur von ganz geringem Einfluſs auf das folgende ist — notwendig; es mag gesetzt werden:

$$\alpha = 0{,}0009 \quad \beta = 0{,}00126$$

daraus würde $v_k = 0{,}00522$ folgen. c_v, welches entsprechend der angenommenen Zustandsgleichung als konstant vorausgesetzt wurde, ist als Mittelwert nach Versuchen von Regnault und E. Wiedemann zu 0,41 angenommen.

Setzt man noch v_1 konstant voraus und zwar wie auch Zeuner) = 0,0016, so läſst sich mit Hilfe der Zustandsgleichung, v_2, r, S_2, S_1, c_2 und c_1 berechnen. Ich sehe davon ab, die Resultate dieser Rechnung ausführlich mitzuteilen, denn dieselben unterscheiden sich gerade in jenem Punkte um dessen Willen die Rechnung durchgeführt wurde, nur wenig von den Resultaten Zeuners. Es findet sich nämlich für c_1 bei 0° fast genau derselbe Wert wie bei Zeuner und die Veränderlichkeit mit der Temperatur ist sogar noch gröfser.

Unter diesen Umständen ist es interessant, zu untersuchen, welchem Werte c_1 bei sinkender Temperatur, unter den gemachten Annahmen, überhaupt zustrebt. Die Zustandsgleichung in der Form von v. d. Waals—Clausius sowohl als die von Zeuner nähern sich bei wachsendem Volumen

immer mehr dem Mariotteschen Gesetze; im besonderen die erstere weicht bei Temperaturen unter $\frac{1}{2} T_k$ und den zugehörigen Sättigungsdrücken nicht mehr merklich vom Gasgesetze ab;[1]) es folgt daher für tiefe Temperaturen

$$c_2 = c_p - AR \frac{T}{p'} \cdot \frac{dp'}{dT}$$

und da $c_1 = c_2 + \frac{r}{T} - \frac{dr}{dT}$

und $\frac{r}{T} = Au \frac{dp'}{dT} = AR \cdot \frac{T}{p} \cdot \frac{dp'}{dT}$, $v_2 = u$, gesetzt, so folgt für c_1

$$c_1 = c_p - \frac{dr}{dT} = c_p - AR \cdot \frac{d \cdot \left[\frac{T^2}{p'} \cdot \frac{dp'}{dT}\right]}{dT}$$

Die Spannungskurve von Ammoniak läfst sich sehr genau durch die Gleichung:

$$\log. p' = a - \frac{b}{T}$$ [2])

wiedergeben, daraus folgt $\frac{T^2}{p'} \cdot \frac{dp'}{dT} = b$ und daher:

$$c_1 = c_p$$

d. h. es würde bei niederen Temperaturen c_1 konstant und gleich der spezifischen Wärme bei konstantem Druck (für Ammoniak etwa 0,52) sein, bis etwa -60^0 wird c_1 nur sehr langsam, dann bald sehr rasch wachsen, so dafs bei 0^0 schon der Wert

---

[1]) Es ist bei allen Dämpfen für $T < \frac{1}{2} T_k$, $p < \frac{1}{1000} p_k$ und $v > 1000\, v_k$.

[2]) Die Konstanten dieser Gleichung entsprechen sehr gut der von v. d. Waals gegebenen Gleichung: $\log. \frac{p}{p_k} = 7\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$

1,1 erreicht wird. Es wäre nun ganz unrichtig, wollte man dies Verhalten von c_1, durch eine besondere physikalische Eigentümlichkeit des Ammoniaks zu erklären suchen; denn die Zustandsgleichung, aus welcher es folgte, hat für alle Körper genau dieselbe Form und auch die Spannungskurven anderer Dämpfe sind nicht wesentlich von dem hier verwandten Gesetze abweichend. Es läfst sich daher bei gleichem Rechnungsvorgang auch für andere Dämpfe ein ähnlicher Widerspruch mit der Erfahrung erwarten,[1]) und man mufs daraus den Schlufs ziehen, dafs, insbesondere bei niederen Temperaturen, die Übereinstimmung der theoretischen Zustandsgleichung mit den experimentellen Resultaten noch nicht genügend erforscht ist, und ich glaube, dafs gerade die hier besprochene Berechnung von c_1 als ein äufserst empfindliches Kriterion zur Prüfung von verschiedenen Formen der Zustandsgleichung dienen kann. Einstweilen ist es wohl das beste, in ähnlich unsicheren Fällen, wie Ammoniak, die theoretische Berechnung von c_1 überhaupt fallen zu lassen, und über dessen Wert einfach eine Annahme zu machen, sind ja doch für fast alle in Betracht kommenden Flüssigkeiten wenigstens einzelne experimentelle Bestimmungen

[1]) In dieser Beziehung ist besonders charakteristisch das Verhalten des Wasserdampfes, es hat v. Laar »Thermodynam. i. d. Chemie« gezeigt, dafs für diesen Dampf die theoretische Zustandsgleichung (mit $f(T) = e^{1-\frac{T}{T_k}}$) in ausgezeichneter Übereinstimmung steht mit der Regnaultschen Spannungskurve; trotzdem erhält man auch für Wasserdampf, wenn man die zwei genannten Gleichungen zur Berechnung von c_1 anwendet, Resultate, welche mit den experimentellen in keiner Weise stimmen, nämlich wie bei Ammoniak ein sehr stark variables c_1.

von c_1 vorhanden. Für Ammoniak fand Strombeck[1]) für Temperaturen zwischen 30 und 60° als Mittel $c_1 = 1{,}22876$. Lüdecking und Star[2]) fanden, zwischen 0 und 40° $c_1 = 0{,}8857$. Andere Versuche über c_1 sind nicht vorhanden nur erwähnt Regnault gelegentlich 0,8 als wahrscheinlichen Wert. Die Verschiedenheit der gegebenen Versuchswerte ist auffallend grofs; ich möchte mich eher für die niederen Werte entscheiden und etwa 0,9 als Mittelwerte benützen. Über die Veränderlichkeit von c_1 mit der Temperatur soll im Folgenden eine Ausnahme gemacht werden, die sich in den Grenzen dessen hält, was experimentell (von Regnault, de Heen u. a.) für andere Dämpfe bei ähnlicher Entfernung vom kritischen Punkt gefunden wurde. Dies wird erreicht, wenn man c_1 etwa proportional der absoluten Temperatur setzt, welche Annahme überdies den Vorteil hat, dafs sie eine ungemein bequeme Formel für die Entropie der Grenzkurve liefert. Nehmen wir $c_1 = 0{,}9$ für $t = 0$ an, so wird:

$$c_1 = \frac{0{,}9}{273} \cdot T = 0{,}9 + 0{,}0033\, t \qquad (34)$$

und

$$S_1 = 0{,}0033\, t \qquad (35)$$

d. h. die linke Grenzkurve wird im Entropie-Temperatur-Diagramm eine gerade Linie; die Flüssigkeitswärme:

$$q = \int_0^t c\, dt = 0{,}9\, t + \tfrac{1}{2} \cdot 0{,}0033\, t^2. \qquad (36)$$

Zur Bestimmung des Volumens v_2 und daraus der Verdampfungswärme ist eine Zustandsgleichung

---

[1]) Journ. of the Franklin Inst. 1891.

[2]) Am. Journ. of Sc. 1893.

unentbehrlich. In der folgenden Zusammenstellung sind zum Vergleiche in Zeile 1 die Werte von r/T nach Zeuner und in Zeile 2 nach der oben besprochenen theoretischen Zustandsgleichung aufgeführt.

$t =$	− 40	− 30	− 20	− 10	0	+ 10	+ 20	+ 30	+ 40
1.	1,429	1,358	1,285	1,220	1,153	1,088	1,024	0,962	0,900
2.	1,428	1,365	1,299	1,232	1,163	1,094	1,023	0,950	0,877
3.	1,428	1,361	1,293	1,226	1,158	1,090	1,023	0,955	0,888

Trägt man diese Werte von r/T graphisch als Funktion der Temperatur auf, so findet sich nach Zeile 1 eine Kurve, welche schwach konvex gegen die T-Axe verläuft, während Zeile 2 eine schwach konkave Kurve ergibt; bei — 40 und + 20 schneiden sich beide Kurven. Legen wir durch diese Schnittpunkte eine Gerade, so gibt dieselbe fast genau die arithmetischen Mittel aus den beiden Berechnungsarten, da aufserdem diese Annahme sehr bequem ist, so soll sie im weiteren festgehalten werden; es wird dann:

$$r/T = 1{,}158 - 0{,}00675\, t \qquad (37)$$

nach dieser Formel sind die Werte in Zeile 3 berechnet; für die Verdampfungswärme folgt

$$r = 316{,}1 - 0{,}685\, t - 0{,}00675\, t^2 \qquad (38)$$

Die rechte Grenzkurve wird ebenso wie die linke im Wärmediagramm eine gerade Linie; denn es ist: $S_2 = 1{,}158 - 0{,}00345\, t$ . . . . (39) ebenso werden die Kurven konstanter Dampfmenge im selben Diagramm gerade Linien, da

$$S_x = 1{,}158\, x + (0{,}0033 - 0{,}00675 \cdot x) \cdot t \qquad (40)$$

Insbesondere die Linie für

$$x = \frac{0{,}0033}{0{,}00675} = 0{,}489$$

wird vertikal und stellt gleichzeitig die Nullkurve[1]) dar.

In Tab. III sind die Resultate für Ammoniak zusammengestellt. Die Sättigungsdrücke und deren Differentialquotienten nach Regnault, wurden den Zeunerschen Tabellen entnommen.

Zum Schlusse sei noch kurz der schwefligen Säure (SO_2) gedacht; für dieselbe haben Cailletet und Mathias[2]) die Dichte im flüssigen und dampfförmigen Zustand bestimmt, und Zeuner hat diese Versuche in seinen Berechnungen zur Bestimmung der Verdampfungswärme verwertet[3]), die spezifische Wärme der flüssigen schwefligen Säure bestimmt Zeuner genau in der Weise, wie früher für Kohlensäure und Ammoniak erwähnt wurde und findet:

$$c_1 = 0{,}3746 + 0{,}006395\, t$$

die dadurch bestimmte Veränderlichkeit von c_1 mit der Temperatur ist noch gröfser wie bei Ammoniak und mufs entschieden als ganz unwahrscheinlich bezeichnet werden. Experimentell wurde c_1 für SO_2 von Nadejdine[4]) bestimmt, er fand zwischen -21^0 und $+10^0$ $c_1 = 0{,}3178$; macht man über

[1]) Weyrauch, Zeitschr. d. V. d. Ing. 1876. Zeuner, Techn. Thermodynamik II. Bd.

[2]) Compt. rend. 1887.

[3]) Später gibt Mathias selbst eine Formel für die Verdampfungswärme Compt. rend. 1888 und Ann. d. Chim. e. Phys., Ser. 6 Vol. XXI.

[4]) Exner Rep. d. Ph. 20 1884, Landolt u. Börnstein Phys. Chem. Tab.

Tabelle III. Ammoniak.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Temperatur t ° C.	Dampfspannung p' kg/qcm	$u = v_2 - v_1$ cbm/kg	v_2 cbm/kg ($v_1 = 0{,}0016$)	$q = \int_0^t c_1 \, d\,T$ cal.	r cal.	$A\,p\,u$ cal.	$\varrho = r - Apu$ cal.	$r/T = S_2 - S_1$	S_1 *)
— 40	0,72	1,600	1,602	— 33,36	332,7	27,1	305,6	1,428	— 0,132
— 35	0,93	1,256	1,257	— 29,48	331,8	27,6	304,2	1,394	— 0,116
— 30	1,19	0,997	0,998	— 25,51	330,6	28,0	302,6	1,361	— 0,099
— 25	1,51	0,798	0,800	— 21,47	329,1	28,5	300,6	1,327	— 0,083
— 20	1,90	0,644	0,646	— 17,34	327,2	28,9	298,3	1,293	— 0,066
— 15	2,37	0,524	0,525	— 13,13	324,9	29,3	295,6	1,259	— 0,050
— 10	2,92	0,430	0,432	— 8,83	322,3	29,7	292,6	1,226	— 0,033
— 5	3,58	0,356	0,358	— 4,47	319,4	30,0	289,4	1,192	— 0,017
0	4,35	0,296	0,298	0	316,1	30,4	285,7	1,158	0
+ 5	5,24	0,248	0,250	+ 4,54	312,5	30,7	281,8	1,124	+ 0,017
+ 10	6,27	0,210	0,211	+ 9,17	308,6	31,0	277,6	1,090	+ 0,033
+ 15	7,45	0,178	0,180	+ 13,87	304,4	31,3	273,1	1,057	+ 0,050
+ 20	8,79	0,152	0,154	+ 18,66	299,9	31,5	268,4	1,023	+ 0,066
+ 25	10,31	0,131	0,132	+ 23,53	295,0	31,7	263,3	1,989	+ 0,083
+ 30	12,01	0,113	0,114	+ 28,49	289,7	31,9	257,8	0,956	+ 0,099
+ 35	13,91	0,098	0,099	+ 33,52	284,0	32,1	252,9	0,922	+ 0,116
+ 40	16,01	0,085	0,087	+ 38,64	278,0	32,3	245,8	0,888	+ 0,132

*) τ, nach Zeuner.

die Veränderlichkeit von c_1 dieselbe einfache Annahme wie bei Ammoniak, so folgt:

$$c_1 = 0{,}322 + 0{,}00118\, t \tag{41}$$

$$q = \int_0^t c_1\, d\, T = 0{,}322\, t + 0{,}00059\, t^2 \tag{42}$$

die Entropie der linken Grenzkurve wird.
und die Flüssigkeitswärme:

$$S_1 = 0{,}00118\, t \tag{43}$$

und diese selbst eine Gerade wie bei Ammoniak; die rechte Grenzkurve folgt aus:

$$S_2 = S_1 + r/T$$

worin für r/T die Versuchswerte etwa nach Zeuner zu setzen sind.

Ich sehe davon ab, die Resultate der hier vorgeschlagenen Gleichungen in Tabellen zu vereinigen, da die schweflige Säure heute technisch kaum mehr von Bedeutung ist.